

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-179168

(43)Date of publication of application : 06.08.1987

---

(51)Int.Cl.

H01L 31/08

---

(21)Application number : 61-020772

(71)Applicant : TODA KOJI

TDK CORP

(22)Date of filing : 31.01.1986

(72)Inventor : TODA KOJI

NIWA YASUO

TAKAHASHI KOJI

---

(54) PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high photovoltage by forming a conductive layer on an oxide of a specific composition.

CONSTITUTION: A conductive layer is formed on an oxide of a composition expressed by a  $z$   $(\text{PbO})-(1-z)(\text{Cr}_{1-y}\text{B}_y)\text{O}_3$ , wherein  $0.3 \leq z \leq 0.995$ ,  $0 < y < 0.95$  and B denotes at least one of W, Mn and Mo. A photovoltage is created if ( $z$ ) in the above composition is within the range of 0.3~0.995 and the photovoltage shows the highest value if ( $z$ ) is near 0.8. Also, if ( $y$ ) is within the range less than 0.95, the photovoltage is created and it shows the highest value if ( $y$ ) is within the range of 0.2~0.3.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-179168

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
H 01 L 31/08識別記号 庁内整理番号  
A-6851-5F

④ 公開 昭和62年(1987)8月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 光電変換装置

⑭ 特 願 昭61-20772

⑮ 出 願 昭61(1986)1月31日

⑯ 発 明 者 戸 田 耕 司 横須賀市二葉1丁目49番18号

⑰ 発 明 者 丹 羽 康 夫 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑱ 発 明 者 高 橋 幸 治 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 出 願 人 戸 田 耕 司 横須賀市二葉1丁目49番18号

⑳ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 三 澤 正義

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光電変換装置

## 2. 特許請求の範囲

(1)  $z\text{PbO} - (1-z)(\text{Cr}_{1-y}\text{B}_y)_2\text{O}_3$ .但し、 $z : 0.3 \leq z \leq 0.995$ , $y : 0 < y < 0.95$ , $\text{B} : \text{W}, \text{Mn} \text{ 及び } \text{Mo} \text{ の少なくとも一種、}$ 

で表わされる組成の酸化物に導電層を形成してなることを特徴とする光電変換装置。

(2) 前記  $z$  が 0.8 近傍の値を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光電変換装置。(3) 前記  $y$  が 0.2 ~ 0.3 の範囲の値を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光電変換装置。(4) 前記酸化物が  $\text{Pb}(\text{Cr}_{1-y}\text{B}_y)\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_2(\text{Cr}_{1-y}\text{B}_y)\text{O}_3$  及び  $\text{Pb}_3(\text{Cr}_{1-y}\text{B}_y)\text{O}_3$  で表わされる酸化物を少なくとも一種含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光電変換装置。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は、鉛とクロムとを含む酸化物によって構成される光電変換装置に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

光電変換装置としては  $p-n$  又は  $p-n-p$  の導電型の半導体の接合、又は半導体と金属との接合を使用した光電変換装置が広く使用されていることは周知である。これらの光電変換装置は光をあてると自ら起電力を発生するので外部起電力の必要はない。

また本出願人は上述のような接合を使用することなく、酸化物誘電体材料の研究を行っていた過程で誘電体材料の光電変換現象を発見し、鉛とクロムとを含む酸化物に導電層を形成して成る光電変換装置を先に特願昭53-20583号(特開昭55-35874号)として出願した。この光電変換装置によると酸化物に入射した光は酸化物内で電流に変換され、導電層を経て光電変換装置の外部へ取出される。この酸化物が薄膜の場合は

入射光に対応して起電力を生じ光応性を示し、また酸化物の厚さが大きい場合は蓄電気効果を示した。

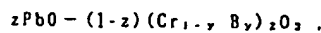
しかしながらこのような従来の光電変換装置によって得られる光起電力は、値が小さいので用途が限定され、また大きな光起電力を必要とする場合には装置全体が大型となるのは避けられない。

(発明の目的)

本発明は、大きな値の光起電力が得られるようにした光電変換装置を提供することを目的とするものである。

(発明の概要)

上記目的を達成するための本発明は



但し、 $z : 0.3 \leq z \leq 0.995$ ,

$y : 0 < y < 0.95$ ,

B : W, Mn 及び Mo の少なくとも一種、

で表される組成の酸化物に導電層を形成してなることを特徴とするものである。

を得た。次に焼結体を適当な寸法形状に加工し、例えば直径20mm、厚さ1mmの円板状の焼結片(a)と、直径20mm、厚さ0.1mmの円板状の焼結片(b)との2種類を用意し、各々の上下両面に電極となるアルミニウム膜を真空蒸着法により付着して、2種類の光電変換装置を形成した。

また、前記6価金属元素としてW以外にMn及びMoを用いこれらの酸化物である酸化マンガン $\text{MnO}_3$ 及び酸化モリブデン $\text{MoO}_3$ を用いて、上記Wと同様に各々2種類の光電変換装置を形成した。

すなわち、W、Mn及びMoから成る金属元素をBとしたとき、クロム酸化物( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )におけるCrの位置を一部Bによって置換した一般式 $z\text{PbO} - (1-z)(\text{Cr}_{1-y}\text{B}_y)_2\text{O}_3$ で表される組成の酸化物を形成して、光電変換装置を形成した。さらに、これら酸化物の組成である鉛酸化物(PbO)とクロム酸化物( $\text{Cr}_{1-y}\text{B}_y$ ) $_2\text{O}_3$ における前者の占める割合z(mol%)を数段階に変えて光電変換装置を形成した。

以上のようにして得られた光電変換装置に対し

上記組成でzが0.3~0.995の範囲内にあるとき光起電力の発生が見られ、0.8近傍にあるときその値は最大になることが確かめられた。またyが0.95以下の範囲にあるとき光起電力の発生が見られ、0.2~0.3の範囲のときその値は最大となる。

(発明の実施例)

以下本発明の実施例を説明する。

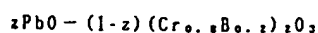
実施例1

出発原料として酸化鉛 $\text{PbO}$ 、酸化クロム $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 及び6価金属元素Bとして例えばWの酸化物である酸化タングステン $\text{WO}_3$ を用い、 $z\text{PbO} - (1-z)(\text{Cr}_{1-y}\text{W}_y)_2\text{O}_3$ の組成比となる如く秤量した。この原料をポリエチレン製ボットで10~15時間湿式混合し、乾燥後400~500℃で2時間にわたって仮焼成を行なった。仮焼成後ボールミルにて10~15時間粉碎を行ない粒径約1μm程度とした。この仮焼成粉末にバインダーを加え、1ton/cm<sup>2</sup>で加圧成形した。更に成形体を650~900℃にて2時間焼成し焼結体

で、波長4.880Å、レーザーパワー20μW/cm<sup>2</sup>のレーザー光線を照射し、直流電圧計によって光起電力を測定したところ第1表のような結果が得られた。

(以下空白)

第 1 表



z	B		
	Mo	Mn	W
1.0	0 mV	0 mV	0 mV
0.9	4.71	6.01	7.20
0.8	6.01	6.85	7.82
0.7	5.67	5.57	7.32
0.6	4.19	4.68	6.51
0.5	2.78	3.16	3.98
0.4	1.42	1.77	1.83
0.3	0.28	0.28	0.28
0.2	0	0	0
0.1	0	0	0
0	0	0	0

同表から明らかなように、前記組成の酸化物において鉛酸化物(PbO)の割合 $z$ を0.8(80mol%)近傍に設定したとき、すなわちクロム酸化物( $\text{Cr}_{0.8}\text{B}_{0.2}$ ) $_2\text{O}_3$ の割合(1- $z$ )を0.2(20

mol%)近傍に設定したとき、光起電力は最大値が得られ、この値はWで7.82mV/cd、Mnで6.85mV/cd及びMoで6.01mV/cdに達した。これらの値は従来の光電変換装置で得られる値0.08mV/cd~0.15mV/cdと比較して、約75~98倍にもなっている。

次に、レーザー光線である入射光を遮断して光起電力を測定したところ、厚さが小の焼結片(a)から成るものの場合0となったが、厚さが大の焼結片(b)から成るもの場合は0とならなかった。すなわち、厚さが大の焼結片(b)によって構成される光電変換装置は蓄電気効果を有していることを示している。

また、鉛酸化物(PbO)の割合 $z$ が0.3(30mol%)以下になると光起電力は発生しないことを確かめた。同様にして、 $z$ が0.995(99.5mol%)以上になると光起電力の発生は見られなかった。

## 実施例2

実施例1と同様にして、PbO、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 及び、酸化物として $\text{W}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 及び $\text{MoO}_3$ を用い、それぞれ

$\text{Pb}(\text{Cr}_{1-y}\text{W}_y)_2\text{O}_6$ 、 $\text{Pb}(\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{O}_6$ 及び $\text{Pb}(\text{Cr}_{1-y}\text{Mo}_y)_2\text{O}_6$ すなわち一般式 $\text{Pb}(\text{Cr}_{1-y}\text{B}_y)_2\text{O}_6$ となる焼結体( $0 \leq y \leq 1$ )を形成し、Crの位置におけるBの置換割合 $y$ (mol%)を数段階に変えた複数種類の光電変換装置を形成した。

以上のようにして得られた光電変換装置に対して、第1実施例と同様にして光起電力を測定したところ第2表のような結果が得られた。

(以下空白)

第 2 表



y	A		
	Mo	Mn	W
0	0.09 mV	0.09 mV	0.09 mV
0.1	4.23	4.25	6.80
0.2	5.18	5.58	7.30
0.3	4.72	5.38	7.20
0.4	3.80	5.00	6.50
0.5	2.62	3.48	5.20
0.6	1.53	1.92	3.15
0.7	0.82	0.91	1.42
0.8	0.40	0.50	0.52
0.9	0.20	0.20	0.20
1.0	0	0	0

同表から明らかなように、Bの置換割合 $y$ を0.2(20mol%)近傍に設定したとき、すなわちCrの位置をBによって20mol%置換したとき、光起電力は最大値を示し、この値はWで7.30mV/

第 3 表



y	B		
	Mo	Mn	W
0	0.15 mV	0.15 mV	0.15 mV
0.1	5.13	6.18	7.35
0.2	6.01	6.85	7.82
0.3	5.70	6.81	7.88
0.4	5.23	6.42	7.42
0.5	4.57	5.63	6.47
0.6	3.56	4.38	4.83
0.7	2.29	2.73	3.05
0.8	1.18	1.35	1.57
0.9	0.40	0.40	0.40
1.0	0	0	0

同表から明らかなように、Bの置換割合yを0.2～0.3（20～30mol%）に設定したとき、光起電力は最大値を示し、この値はWによって30mol%置換したとき7.88mV/cd、Mn及びMo

cd、Mnで5.58mV/cd及びMoで5.18mV/cdに達した。これらの値は従来の値に比較して数10倍となっている。

## 実施例3

実施例1と同様にして、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 及び、酸化物として $\text{WO}_3$ 、 $\text{MnO}_3$ 及び $\text{MoO}_3$ を用い、それぞれ $\text{Pb}_2(\text{Cr}_{1-y}\text{W}_y)\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_2(\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$ 及び $\text{Pb}_2(\text{Cr}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{O}_3$ すなわち一般式 $\text{Pb}_2(\text{Cr}_{1-y}\text{B}_y)\text{O}_3$ となる焼結体を形成し、Bの置換割合y（mol%）を数段階に変えた複数種類の光電変換装置を形成した。

以上のようにして得られた光電変換装置に対して、第1実施例と同様にして光起電力を測定したところ第3表のような結果が得られた。

(以下余白)

によって20mol%置換したときそれぞれ6.85mV/cd及び6.01mV/cdに達した。これらの値は従来の値に比較して数10倍となっている。

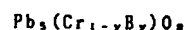
## 実施例4

実施例1と同様にして、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 及び、酸化物として $\text{WO}_3$ 、 $\text{MnO}_3$ 及び $\text{MoO}_3$ を用い、それぞれ $\text{Pb}_2(\text{Cr}_{1-y}\text{W}_y)\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_2(\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$ 及び $\text{Pb}_2(\text{Cr}_{1-y}\text{Mo}_y)\text{O}_3$ すなわち一般式 $\text{Pb}_2(\text{Cr}_{1-y}\text{B}_y)\text{O}_3$ となる焼結体を形成し、Bの置換割合y（mol%）を数段階に変えた複数種類の光電変換装置を形成した。

以上のようにして得られた光電変換装置に対して、第1実施例と同様にして光起電力を測定したところ第4表のような結果が得られた。

(以下余白)

第 4 表



y	B		
	Mo	Mn	W
0	0.06 mV	0.06 mV	0.06 mV
0.1	3.62	4.65	6.58
0.2	4.67	6.12	7.59
0.3	4.20	5.83	7.23
0.4	3.35	5.03	6.31
0.5	2.43	4.95	4.98
0.6	1.62	2.40	3.22
0.7	0.95	1.31	1.48
0.8	0.43	0.45	0.60
0.9	0.10	0.10	0.20
1.0	0	0	0

同表から明らかなように、Bの置換割合yを0.2（20mol%）に設定したとき、光起電力は最大値を示し、この値はWで7.59mV/cd、Mnで6.12mV/cd及びMoで4.67mV/cdに達した。こ

これらの値は従来の値に比較して数10倍となっている。

各実施例において置換元素として用いられたW、Mn及びMoの3つの金属元素のうち、いずれの実施例においてもWを用いた場合に最も大きな光起電力が得られ、Mnを用いた場合がこれに続いている。従って大きな光起電力を得たいときには置換元素としてWを用いるのが望ましい。

なお、実施例2～4においてBの置換割合 $y$ が0.95(95mol%)以上になると光起電力の発生はほとんど見られなかった。

焼結体の寸法形状、電極材料などは実施例中で示した例に限らず任意に選択することができる。また、鉛とクロムとを含む酸化物の形成手段は特定的手段に限定されることなく、任意の手段を選択することができる。

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明によれば、鉛とクロムとを含む酸化物におけるクロムの位置の一部をW、Mn及びMoの少なくとも一種で置換した酸

化物に導電層を形成するようにしたので、大きな値の光起電力を得ることができる。従って、用途が拡大され、大きな光起電力を必要とする場合にも装置全体の小型化を計ることができる。

代理人 弁理士 三 澤 正 義

